

TREATMENT OF CATION EXCHANGE MEMBRANE

Patent Number: JP58119348
Publication date: 1983-07-15
Inventor(s): MATSUMOTO YOSHIHIRO; others: 01
Applicant(s): TOYO SODA KOGYO KK
Requested Patent: JP58119348
Application Number: JP19810215839 19811229
Priority Number(s):
IPC Classification: B01J47/12; C25B13/08
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent the crease or wrinkle generation of a cation exchange membrane during electrolysis, by a method wherein said cation exchange membrane is preliminarily subjected to swelling treatment due to an aqueous solution and the treated membrane is fixed or fixed prior to use.

CONSTITUTION: At first, a cation exchange membrane is swollen by immersing the same in pure water, a saline solution or an org. solvent. On the other hand, two window frame shaped metal molds with predetermined sizes comprising a strong material such as a metal are fabricated and two gaskets are put between them. In the next step, the membrane subjected to swelling treatment is put between the gaskets and fixed by clamping the same by C clamp. The drying of the membrane is carried out by standing the membrane in the atmosphere for 1hr or more in a state fixed to the metal molds. If thus treated cation exchange membrane is bonded to a synthetic resin film by heat welding, the part other than a current passing part can be formed from an inexpensive material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭58-119348

⑮ Int. Cl.³
B 01 J 47/12
C 25 B 13/08

識別記号 庁内整理番号
7918-4G
6761-4K

⑯ 公開 昭和58年(1983)7月15日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯ 陽イオン交換膜の処理方法

⑯ 特願 昭56-215839
⑯ 出願 昭56(1981)12月29日
⑯ 発明者 松本俊博

新南陽市大字富田大神297-155

番地

⑯ 発明者 高木道隆
徳山市黒岩町192の34番地
⑯ 出願人 東洋曹達工業株式会社
新南陽市大字富田4560番地

明細書

1. 発明の名称

陽イオン交換膜の処理方法

2. 特許請求の範囲

1) 陽イオン交換膜を膨潤した後、固定又は延伸固定し、次いで乾燥することを特徴とする
陽イオン交換膜の処理方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は食塩電解中に膜面に折目やしわ等の発生しない簡単な膜の前処理方法に関する。

更に詳しくは陽イオン交換膜を膨潤させそのまま固定又は延伸固定し乾燥処理すればそのままの状態で食塩電解を行なっても折目、しわ等の発生が全く見られず、その結果としてシワ、折目等にガスの滞留がなく低い電槽電圧が得られるという簡単な膜の前処理方法に関するものである。

一般的に陽イオン交換膜は電解条件下ではかか

り膨潤することが知られている。このため特開昭50-80974等に記載されている様に膜に折目やしわを発生し、この折目又はしわの中に塩化アルカリ電解中に発生する塩素ガス又は水素ガスが滞留し、これにより電槽電圧を上昇させる原因となっている。そこでこれらを除く方法としてフィルタープレス型の電槽では一般的に予め陽イオン交換膜に応力を与え接着、又陽イオン交換膜を予めエチレンクリコール等特殊な浴媒中で処理することによって電解液中で膨潤させた場合と同程度に膨潤させ接着、通電する方法がとられている。しかしこれらの方法は電槽の組立てを極めて短時間にやらねば収縮し逆にしわ等の発生が多くなる。エチレンクリコール等の特殊な浴媒が必要であること又膜中に浴媒が残ること等問題が多いことが判明した。

本発明者らは上記問題点を解決すべく検討した結果、本発明に到達した。本発明はフィルタープレス式電解槽はもちろん、どの様な電槽へも応用可能である。

以下隔膜食塩電解槽へのイオン交換膜装着を例にして本発明を具体的に説明するがこれにより制限されるものではない。

現在使用されている隔膜電槽はその単位床面積あたりの通電面積を大とするため、フィンガー型電極等の非常に複雑な形状としているのが一般的である。これらの電極に筒状や袋状の膜を装着するには極めて長時間を要するため、予め膨潤を予測し、小さめに作り膨潤させ、接着する等の方法では途中で乾燥収縮が起り膜の破損につながる恐れがある。この様な場合は本発明の膨潤、固定、又は延伸固定、乾燥処理した陽イオン交換膜を利用して通電部以外を合成樹脂フィルムで密着状に囲み、さらにその膜を利用し袋状、筒状等に加工すれば種々の利点を有することが判明した。それらはまず

(1) 通電部以外を高価な陽イオン交換膜のかわりに安価な合成樹脂フィルムを利用出来、経済的に極めて有利である。

(2) 合成樹脂フィルムは一般的に加工がたやすく、

陽イオン交換膜のみの場合に較べ極めて板状、筒状等への加工が容易となる。

さらにおどろくべきことに接合方法の改良にも役立ち、電解後においてもしわ、折目の発生はほとんどなく、さらに好ましい接合条件においては接合部の剥離等の現象は見られなかった。

すなわち、一般的に合成樹脂は食塩電解液中でも膨潤率は極めて小さく、又熱膨張率も電解温度下では一般的に小さい。

それに比べ陽イオン交換膜は親水性であり、陽イオン交換基を有することから一般にその膨潤はかなり大きく、50%相対湿度の空気中と純水中では交換基の塩の型、又温度によっても変るが補強材のはいっていない陽イオン交換膜では10~20%、補強材のはいった陽イオン交換膜でも5~15%の膨潤がある。以上の膨潤度の差異により食塩電解時には膜と合成樹脂フィルムとの接合部に大きな金が生じ、接着力の弱い場合には、接合部に剥離等の現象が見られる。しかし本発明者らは陽イオン交換膜等を予め水溶液等で膨潤処理しさら

上昇させる目的でテフロン織維、布などで補強したものであっても良い。

本発明の重要な構成因子である陽イオン交換膜の固定または延伸固定方法は予め膜を電解操作条件で膨潤する程度の大きさに引き伸ばし固定しておくことから成りたち特にその手段を限定するものではない。

以下固定又は延伸固定方法を順を追って説明するが、この記載により制限されるわけではない。

本発明においては、まず最初は陽イオン交換膜を膨潤させることである。膜の膨潤方法は所望の大きさに膨潤させることができれば、どの様な方法を採用しても良い。純水、食塩又は苛性ソーダ水溶液、又有機浴液中(例えばメタノール等のアルコール類)に浸漬させても良い。又これらと同時に加温等の手段をとり、より膨潤させることも可能であり、液中に浸漬することなく繩吹き、又はけり等の手段をとっても良い。次の固定又は延伸固定及び乾燥方法も通常考えられる方法で良い。すなわち、所定の大きさの金網製等強度の

にその後固定又は延伸、固定させさらに乾燥することにより膜は膨潤させた時とほぼ同一の大きさを保ち、かつ改めて膨潤させてもその際はほとんど膨潤しないことの知見を得、本発明の固定又は延伸固定の膜を使用すれば電解後の膜にしわ、折目の発生はほとんど見られず、さらに好ましい接合条件においては接合部の剥離は見られないことを見いだし接合方法の改良にも大いに役立った。

本発明に用いられる陽イオン交換膜は、特に限定されるものではない。たとえば米国デュポン社より市販されているナフィヨン膜、そのナフィヨン膜を変性したもの、又合フッ素系モノマーを重合することにより製造したもの等である。そして含有されるイオン交換基としてはスルファン酸基およびその塩、スルファンアミド基及びその塩、カルボン酸基及びその塩、その他どの様なものでも良く、両面の交換基が同一でも良いし又片面ずつ異なるものでも良い。又1種類だけの交換基から成るものでも、又多種類の交換基が混在したものでも良く、勿論陽イオン交換膜は膜の機械的強度を

特開昭58-119348 (3)

ある材質から成る密閉状金型を2枚製作し、その間にガスケットを2枚挟む、そして上記方法により膨潤させた膜をガスケットの間にはさみ、シャコ万力、タイロッド等で締付固定する。この際あまり過度の締付を行なうと陽イオン交換膜はクリープを起こし、破損する恐れがあるので締付けすぎない様、また乾燥時にずれない様な適当な締付圧を述べが必要がある。乾燥は乾燥器内で行なっても良いが、枠中で固定したまま大気中で1時間以上放置しておけば十分である。また乾燥留葉などで膜の乾燥をより完全にするほうがより望ましい。

本発明で処理した陽イオン交換膜を用いて、該膜と合成樹脂フィルムとを接合する場合のその接合方法は特に限定されるものではないが、一般的にインパルスヒーター等を用いた熱接着による接合方法が接着強度の面から見て好ましい。

以上で使用される合成樹脂フィルムとしては食塩電解中で耐久性があり、かつ陽イオン交換膜と接合できればどの様なものでも良いが、好ましく

シーバーフルオロビニルエーテル共重合体)との間に補強材を持たずかつスルホン酸基から成るイオン交換基を有する陽イオン交換膜を介在させ、インパルスヒーターを用い、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体フィルムと接合する際は温度320~360°C、圧力20~40kg/cm²、時間10~20秒 4フッ化エチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体フィルムとの接合の際は温度350~380°C、圧力20~40kg/cm²、時間10~20秒という接着力にて融着させればその接着強度は極めて強く、長時間食塩電解を行なってもその電解性能はほとんど低下せず、電解後の膜はしわ、折目等の発生はほとんど見られず、又接合部の剥離等の現象も見られなかった。

以下具体例にてその効果の例を示すが本発明はこれらの具体例によって何ら制限されるものではない。

実施例1

陽イオン交換膜としてデュポン社製ナフィヨン

は4フッ化エチレン又はその共重合体さらに好ましくは4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-バーフルオロビニルエーテル共重合体フィルムが耐久性、接着強度から見て良い。

接合にあたっては、特開昭55-86534、特開昭55-145540の様に有孔の親水性フッ化重合体を介在させたり、特開昭56-70843の様に含フッ素ポリマーを介在させることも可能であるが、ことに本発明者らが先に出願した補強材をもたないスルホン酸基から成るイオン交換基を有する陽イオン交換膜を本発明で処理した陽イオン交換膜と合成樹脂フィルムの間に介在させることも可能である。

特に好ましい例としては、陽イオン交換膜として性能の良いスルホン酸基とカルボン酸基の二層構造を持ち、該膜を予め純水中で膨潤させそれを固定乾燥の前処理を行ない、該処理膜のスルホン酸基側と合成樹脂フィルム(4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体又は4フッ化エチ

295(大きさ170mm×170mm)を用いた。膜を50°Cに加熱した純水に2Hr浸漬膨潤させた。膜は184mm×184mmになった。本膨潤膜と160mm×160mm枠巾10mmの密閉状金型2枚に厚さ2mmのゴム製ガスケット2枚を介しシャコ万力を用いて締付けた。締付けたままで大気中で2時間放置、乾燥させた。乾燥後枠より取りはずしても膜の大きさは182mm×182mmと膨潤させたときとはほぼ同一の大きさを保った。本処理膜を大気中で1週間放置したが、その大きさに変化は見られなかった。1週間放置後の延伸膜を電解面積160mm×160mmの試験電槽に接着し、温度80°C 通電電流量768A苛性洗浄度28%で食塩電解を行なった。

電槽電圧は3.5V 電流効率は92%であった。

30日間通電後の膜の状態はシワ、折目等の発生は全く見られなかった。

比較例1

陽イオン交換膜として、実施例1と同じデュポン社製ナフィヨン295(大きさ180mm×180mm)

の発生が多く見られた。

参考例 1

陽イオン交換膜として、デュポン社製ナフィヨン295(大きさ $150\text{mm} \times 150\text{mm}$)を用いた。膜を純水中室温にて6Hr膨潤させると膜は $162\text{mm} \times 162\text{mm}$ になった。本膨潤膜を $160\text{mm} \times 160\text{mm}$ 幅の巾 10mm の窓枠状金型2枚に厚さ 2mm のゴム製ガスケット2枚を介し、締付けた。締付はシャコ万力を用いた。締付たままで2時間大気中で放置、乾燥後、枠より取りはずしても膜の大きさは $162\text{mm} \times 162\text{mm}$ と膨潤させた時と同一であった。

この膜の周囲に 50mm 巾の 0.13mm 厚さの4フッ化エチレン-バーフルオロビニールエーテル共重合体フィルム(以下PFAフィルムと略)をVertrod社製インパルスヒーターを用い温度 360^\circ C 、圧力 30kg/cm^2 、時間15秒で接合し、中央に陽イオン交換膜のある窓枠状電解膜(有効膜面積 225cm^2)を製作した。この窓枠状フィルムを電極面積 $160\text{mm} \times 160\text{mm}$ の試験電槽に装着し温度 80^\circ C 、通電電

を用いた。この膜を何も処理せず、そのまま実施例1と同じ試験電槽に装着し、同じ運転条件で食塩電解を行なった。

電槽電圧は 3.8V と高く、電流効率は逆に90%と低下した。

30日通電後の膜はシワ、折目の発生が多数見られた。

比較例 2

陽イオン交換膜として実施例1と同じナフィヨン295(大きさ $180\text{mm} \times 180\text{mm}$)を用いた。本膜を 50^\circ C に加温した純水中に2Hr浸漬、膨潤させたところ、膜の大きさは、 $194\text{mm} \times 194\text{mm}$ になった。この膜を延伸固定することなく大気中で2Hrの放置乾燥したところ、膜は $180\text{mm} \times 180\text{mm}$ の大きさに戻り、かつ、膜面に少し凹凸が生じた。本膨潤乾燥膜を実施例1と同じ試験電槽に装着し、同じ運転条件で食塩電解を行なった。すると電槽電圧は 4.0V となり、又電流効率も88%と低下した。30日通電後の膜状態は比較例1よりもシワ、折目

流量 6.75A 、苛性取得濃度28%で食塩電解を行なった。

電槽電圧は 3.5V 電流効率は92%

30日間通電後、膜をとりはずして見たところ、膜にしわ、折目等の発生は全く見られなかつた。さらに処理しない上記と同じ原膜である陽イオン交換膜ナフィヨン295(大きさ $160\text{mm} \times 160\text{mm}$)を用い、厚さ 0.13mm のPFAフィルムを上記条件と同一で上記装置と同一のものを用い接合し、有効膜面積 225cm^2 の窓枠状電解膜を製作した。

上記と同一の試験電槽に装着して同じ条件で食塩電解を行なつた。電槽電圧は 3.8V と高くなりまた電流効率は90%と低下した。30日間通電後、膜をとりはずして見たところ、膜にはシワ、折目が多数発生していた。

参考例 2

陽イオン交換膜としてスルホン酸基を有する市販のナフィヨン415(大きさ $160\text{mm} \times 160\text{mm}$)を用い、その片面を処理して、カルボン酸基に変性

した。

変性膜を 50^\circ C に加温した純水中に2時間浸漬膨潤させたところ $180\text{mm} \times 180\text{mm}$ となった。

本膨潤変性膜を窓枠状金型2枚にゴム製ガスケット2枚を介して締付け固定し、膨潤変性膜を2時間大気中で放置乾燥させた。乾燥後、固定枠より膜を取りはずしても膜は膨潤時と同じ大きさを保つた。

この延伸固定膜を用いて、膜の周囲に 0.13mm のPFAフィルムを接合させた。

接合法としては延伸固定膜の変性せぬスルホン酸側とPFAフィルムの間にナフィヨン117を介在させ、融着温度 360^\circ C 、圧力 40kg/cm^2 、時間15秒でホットプレス機を用い熱融着させ、中央部に陽イオン交換膜の在る窓枠状フィルム(有効膜面積 225cm^2)を製作した。

この窓枠状フィルムを参考例1と同一の試験電槽にカルボン酸基側を陰極に向け装着し、温度 85^\circ C 、通電電流量 6.75A 、取得苛性濃度32%で食塩電解を行なつた。電槽電圧は 3.5V 、電流効率

特開昭58-119348(5)

率は95%であった。

3ヶ月間通電後の膜は、膜にシワ、折目等の生成は全然見られず、又接合部に剥離等の現象も発見できなかった。

参考例3

陽イオン交換膜として、スルホン酸基を有する市販のナフィヨン415(大きさ250mm×250mm2枚)を用い、その片面を処理してカルボン酸基と変性した。変性膜を5%NaCl中に室温にて16hr浸漬したところ、270mm×270mmに膨潤した。

本膨潤変性膜を密着状金型2枚にゴム製ガスケットを介して締付け、固定し膜を2時間N₂ガスにて乾燥させた。乾燥後より取りはずしても膜は膨潤時とほぼ同じ大きさを保った。

この膜を用い回りに0.25mm厚さの4フッ化エチレン-6フッ化プロピレンフィルムを参考例1と同じ装置で温度340°C、圧力20kg/cm²、時間20秒で該処理膜とFEPフィルムの間にテトラメチルアンモニウムクロライド塩アルコール水溶液で処理

したナフィヨン415を介在させ熱着接合させた。

そして向い合う面に該処理膜を有する350mm×350mmの封筒状膜を製作した。この封筒状膜を中央部に陽極を有し、両方に陰極を有するアクリル製試験電槽の陽極に装着し、食塩電解を行なった。食塩電解条件としては、温度90°C、取得苛性減度30%、通電面積での電流密度は23A/dm²で行なった。電槽電圧は3.3V、電流効率は95%を示した。30日間通電後の膜はシワ、折目等の発生は全く見られなかった。

上記と同様、ナフィヨン415を片面変性処理してカルボン酸基とした。この膜を処理することなくそのまま、0.25mmのFEPフィルムと上記と同様に接着力にて接合し、参考例3と同じ大きさの350mm×350mmの封筒状膜を製作した。

本封筒状膜を参考例3と同じ試験電槽に装着し同一の条件にて食塩電解を行なったところ、その電解性能は、電槽電圧は3.8Vと高くなり、電流効率は92%と低下していた。

同じく30日間運転後の膜はシワ、折目が多く発

生しており、気泡等の入りが予想された。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社